



Research  
Material Science and Engineering—Article

## 原子界面催化合成 SnP/CoP 异质纳米晶嵌入碳杂化物用于高功率型锂离子电池

胡晨<sup>a</sup>, 胡彦杰<sup>a</sup>, 陈爱平<sup>a</sup>, 段学志<sup>b</sup>, 江浩<sup>a,\*</sup>, 李春忠<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup> Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, Frontiers Science Center for Materiobiology and Dynamic Chemistry, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

<sup>b</sup> Shanghai Engineering Research Center of Hierarchical Nanomaterials, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 1 December 2020

Revised 14 November 2021

Accepted 19 November 2021

Available online 31 May 2022

#### 关键词

催化磷化

磷化锡

异质纳米晶

快速充电

锂离子电池

### 摘要

磷化锡(SnP)具有极佳的锂离子扩散能力和高理论比容量,是高功率锂离子电池的理想负极材料。然而, SnP的合成难度高,大尺寸晶粒导致的电化学不可逆也阻碍了其应用。根据密度泛函理论(DFT)计算,使用原位催化磷化方法可以显著降低 SnP 的相对生成能。因此,我们在还原氧化石墨烯(rGO)包裹的碳骨架内合成了 SnP/CoP 异质纳米晶。所得复合材料具有超快充放电能力(50 A·g<sup>-1</sup>时容量为 260 mA·h·g<sup>-1</sup>),且循环 1500 次不会出现容量衰减(2 A·g<sup>-1</sup>时容量为 645 mA·h·g<sup>-1</sup>)。充放电机理分析表明尺寸为 4.0 nm 的 SnP/CoP 纳米晶具有高反应可逆性,且 CoP 在较高电位生成的金属 Co 加速了低电位 SnP 反应的动力学,从而赋予材料超快充放电能力。相对电流密度的有限元模拟进一步验证了这一现象。

© 2022 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

拥有超快充放电能力的锂离子电池 (LIBs) 将大幅提升公交车、出租车等纯电动载具的全天候工作能力[1–3]。然而,由于大电流的充放电容易造成负极严重的结构崩塌和大量的“死”锂产生,因而开发具备快速脱嵌 Li<sup>+</sup> 和高可逆性的实用负极材料成为了核心问题[4–5]。研究发现,材料的快速充放电性能主要与其本征 Li<sup>+</sup> 扩散系数 ( $D_{Li^+}$ ) 有关[6–7]。Sn 的  $D_{Li^+}$  值约为  $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [8–10], 几乎是 Si 和石墨的 1000 倍[11–12]。此外, Sn-Li 合金的形成能 ( $E_f$ ) 为  $-0.573 \text{ eV}$  ( $1 \text{ eV} = 1.602176 \times 10^{-19} \text{ J}$ ), 远低于 Si 和 Ge ( $+0.401 \text{ eV}$ ,  $-0.285 \text{ eV}$ ) [13], 因而受到广泛关注。其中,

SnP 材料具备垂直于  $c$  轴的 Li<sup>+</sup> 快速扩散通道和  $815 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  的实际容量[14], 其嵌锂生成的  $\text{Li}_3\text{P}$  也是快 Li<sup>+</sup> 导体 ( $D_{Li^+} \approx 3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) [15], 这些本征优势使其成为高功率 LIBs 负极材料的有力候选。

Sn 基负极材料的储锂机理一般包括在较高电位进行的转化反应 ( $\text{SnA}_x + \text{Li}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}_x\text{A} + \text{Sn}$ ) 和随后的合金化反应 ( $\text{Sn} + \text{Li}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}_2\text{Sn}$ ) [16–17]。在脱锂过程中,  $\text{Li}_x\text{A}$  与 Sn 的原子级接触可以极大提高转化反应的可逆性, 这就需要材料的晶粒尺寸小于 10 nm [18–19]。然而, 如此小尺寸的纳米晶体表面能高, 在循环过程中会自发地团聚和粗化, 导致容量快速衰减[20–21]。因此, 在反复的充放电过程中稳定纳米晶是重中之重。此外, 热力

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [jianghao@ecust.edu.cn](mailto:jianghao@ecust.edu.cn) (H. Jiang), [czli@ecust.edu.cn](mailto:czli@ecust.edu.cn) (C. Li).

学亚稳态的 SnP 通常具有较高的生成能[22–23]，使得其控制合成非常困难。目前主要采用真空淬火法和高温熔盐法合成粒径为数百纳米的 SnP [24–25]，其循环稳定性极差。例如，尺寸约 500 nm 大小的 SnP 颗粒在  $0.12 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下[122]仅仅经历 40 次循环容量就衰减了 10% [14]。最近，非化学计量的  $\text{SnP}_x$  基杂化物被报道具有较优异的电化学性能[26–29]。例如，几十纳米的碳包覆  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  材料可以稳定循环 100 次，这些研究再次激起了人们对 SnP 的研究兴趣[30–31]。然而，开发一种简单、低温的合成策略来控制 SnP 的尺寸并提升材料电化学反应动力学仍然极具挑战性。

在此，我们开发了一种原子界面催化磷化策略，将 SnP/CoP 异质纳米晶体限域在 rGO 包覆的碳基纳米立方体中 (TCP@C/rGO)。密度泛函理论 (DFT) 计算表明，当  $\text{SnO}_2$  在 CoP 表面磷化时，SnP 的形成能由 +0.12 eV 显著降低到 -2.05 eV。此外，CoP 除了承担催化磷化作用，其本身也是一种转化反应型负极材料。CoP 的嵌锂反应电位低，转化形成的金属 Co 可以加速电子传输并提升后续 SnP 的嵌锂反应动力学，赋予其超快充放电能力。TCP@C/rGO 在  $50 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下 (充电仅约 19 s) 可逆比容量达到了  $260 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。同时，异质纳米晶被限域在碳骨架内，从而有效地抑制了晶粒粗化，TCP@C/rGO 在  $2.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  条件下循环 1500 次几乎没有容量衰减 ( $645 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ )。

## 2. 材料和方法

### 2.1. $\text{CoSn(OH)}_6$ -citrate (Cit) 纳米立方体的合成

所有试剂和溶剂纯度均为分析级，使用时无需进一步纯化。将 0.35 g  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.238 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 1.56 g 柠檬酸钠溶于 15 mL 去离子水中。然后加入 5 mL NaOH 水溶液 ( $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 并磁力搅拌。1 h 后，加入 20 mL NaOH 水溶液 ( $8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 并继续搅拌 15 min。收集沉淀，用去离子水冲洗得到  $\text{CoSn(OH)}_6$ -Cit 纳米立方体。

### 2.2. TCP@C/rGO 复合材料的合成

将制备好的 80 mg  $\text{CoSn(OH)}_6$ -Cit 纳米立方体和 6.2 mg 氧化石墨烯 (GO) 超声分散于 5 mL 水中搅拌 2 h。将所得棕色悬浊液在液氮中迅速冷冻，冷冻干燥后得到  $\text{CoSn(OH)}_6$ -Cit/GO 前驱体。将 5 g  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (国药集团化学试剂北京有限公司) 和 50 mg  $\text{CoSn(OH)}_6$ -Cit/GO 前驱体分别置于管式炉的两个温区， $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  在上温区， $\text{CoSn(OH)}_6$ -Cit/GO 在下温区。在 100 sccm (sccm 指标标准状态下每分钟  $1 \text{ cm}^3$  的流量) 的 Ar 气流下，以  $5^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

的速率升温到  $350^\circ \text{C}$  并保温 30 min 得到 TCP@C/rGO 复合材料。

## 3. 结果和讨论

TCP@C/rGO 复合材料的设计概念和合成路线如图 1 所示。首先在柠檬酸盐阴离子 (Cit) 的存在下，通过  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$  和  $\text{OH}^-$  共沉淀合成了  $\text{CoSn(OH)}_6$ -Cit 纳米立方体。在添加强碱溶液刻蚀后，立方体芯层生成  $[\text{Co(OH)}_4]^{2-}$  和  $[\text{Sn(OH)}_6]^{2-}$  并逐渐溶解而表面形成的耐碱腐蚀稳定氧化层得以保留。同时，新暴露的带正电荷表面能够吸附溶液中带负电荷的柠檬酸根离子。为了验证这一点，我们采用类似的方法合成纯  $\text{CoSn(OH)}_6$  立方体而不添加柠檬酸盐 (附录 A 中的图 S1)，其 Zeta 电位为 +35.5 mV。相比之下， $\text{CoSn(OH)}_6$ -Cit 立方体的 Zeta 电位降至 +13.2 mV (附录 A 中的图 S2)。所得带正电荷的  $\text{CoSn(OH)}_6$ -Cit 空心立方体能够在静电力的作用下均匀分散在带负电荷 (-14.0 mV) 的 GO 表面上。根据以往文献的结果[32–33]，传统的直接磷化方法容易将锡基化合物转化为金属 Sn，而不是 SnP。通过在  $350\text{--}500^\circ \text{C}$  温度下磷化  $\text{SnO}_2$  空心纳米球得到了高纯度的金属 Sn 纳米粒子 (附录 A 中的图 S3)，验证了这一事实[34]。而在本文中，仅在  $350^\circ \text{C}$  下  $\text{PH}_3/\text{Ar}$  气氛中，就成功地将  $\text{CoSn(OH)}_6$ -Cit/GO 复合材料磷化为相应的 SnP/CoP@C/rGO 复合材料。附录 A 中的图 S4 提供了磷化过程中的 X 射线衍射 (XRD) 和 Raman 谱图变化，详细地揭示了物质转化过程。研究人员发现，当温度升高到  $350^\circ \text{C}$  时 CoP 首先形成。在  $350^\circ \text{C}$  保温 5~30 min 的过程中，随着  $\text{SnO}_x$  的消失逐渐生成 SnP。这些结果表明，CoP 能够催化  $\text{SnO}_x$  形成 SnP。而此种晶型的 SnP 具有独特的  $\text{Li}^+$  扩散通道和层状晶体结构，比其他晶相更容易传输和存储  $\text{Li}^+$  [14]。

进一步，我们采用 DFT 计算了在有 CoP 和无 CoP 催化的情况下， $\text{SnO}_2$  与  $\text{PH}_3$  反应生成不同产物的自由能，深入分析 CoP 的催化磷化机理。当直接磷化  $\text{SnO}_2$  时 [图 2 (a)]，生成金属 Sn 的相对自由能 -2.57 eV 比 SnP (+0.12 eV) 低得多。当引入 CoP 时，在 CoP/ $\text{SnO}_2$  异质界面中观察到完全不同的结果。如图 2 (b) 所示，与生成金属 Sn (-0.22 eV) 相比，CoP 可以显著降低反应势垒并加速 SnP 的形成，其反应自由能为 -2.05 eV。更为详尽的物质转化模型展示在附录 A 中的图 S5、图 S6 中。值得注意的是，即使在 CoP 存在的情况下，金属 Sn 也很难磷化为 SnP：我们在类似条件下将 CoP 和 Sn 纳米颗粒混合后进行磷化，物质组成与混合前相比没有变化 (附录 A 中的

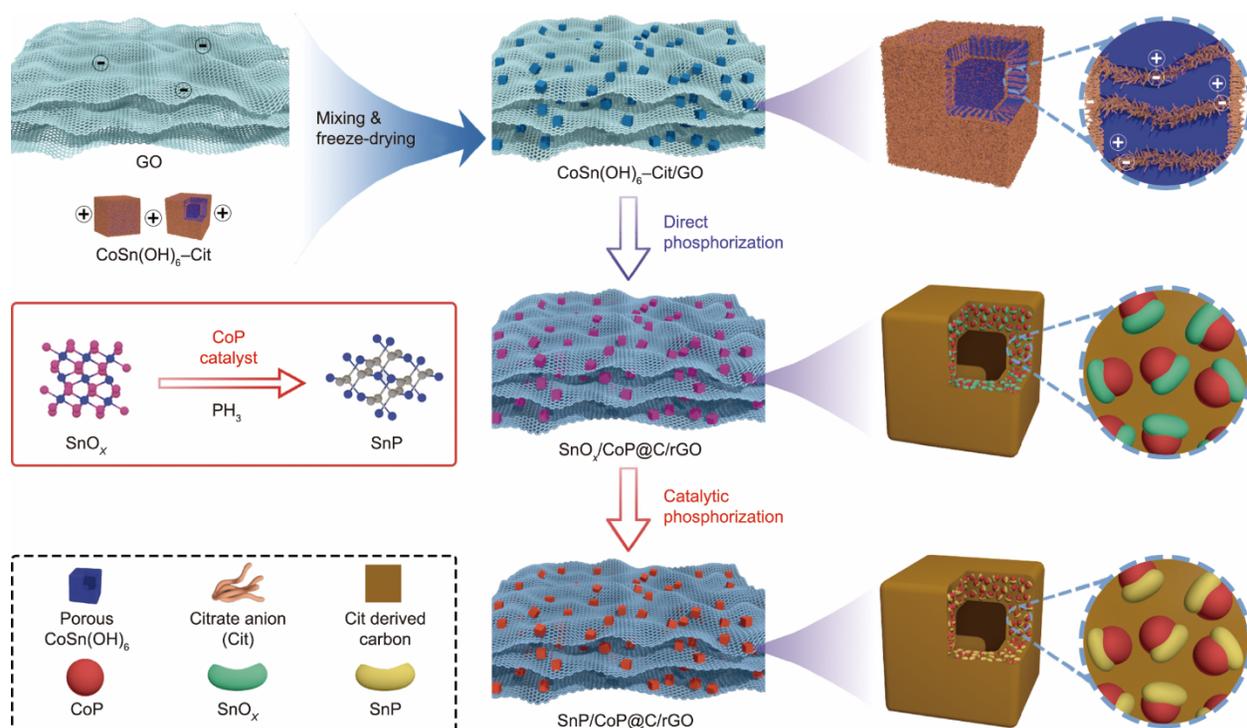


图1. 利用催化磷化策略设计和合成TCP@C/rGO的示意图。

图S7)。这些结果与上文的实验结论高度吻合。

TCP@C/rGO复合材料的形貌如图2(c)所示。TCP@C为边长约200 nm的空心立方体，被rGO纳米片包裹，插图为对应的电子选区衍射(SAED)图案，显示出SnP和CoP的衍射环。扫描电子显微镜(SEM, S-4800, Hitachi Ltd., Japan)图像显示材料具有较高的形貌一致性(附录A中的图S8)。进一步放大TCP@C立方体的外壁可以看到，由于CoP的催化磷化策略的成功，图2(d)中观察到嵌入柠檬酸根衍生的碳的SnP/CoP异质纳米晶广泛存在。分别用白色(SnP)和黄色(CoP)虚线圆圈标记的纳米晶呈现明显的交错排布。图2(e)中，0.30 nm和0.32 nm的晶面间距分别对应SnP的(002)和(101)晶面。同样地，图2(f)中0.38 nm和0.28 nm的晶面间距对应的是CoP的(101)和(002)面。SnP/CoP的异质结构特征也能够通过X射线光电子能谱的价带谱(VB-XPS, AXIS Ultra DLD, Kratos Empire Ltd., China)得到进一步验证，如图2(g)所示。TCP@C/rGO由于异质界面的价带弯曲，其价带最大值(VBM)为1.48 eV，介于纯CoP的-0.22 eV和纯SnP的2.25 eV之间。而SnP-CoP@C/rGO对比样由于未形成异质纳米界面，价带最大值(VBM)为-0.22 eV。对应的紫外可见谱(UV-vis, UV-2600, Shimadzu Co., Japan)中也可以观察到类似的现象(附录A中的图S9)，表明TCP@C/rGO的异质晶粒间存在广泛的相互作用。我们利用XPS (AXIS Ultra DLD, Kratos Em-

pire Ltd., China)对材料的电子结构进行了深入分析。如图2(h)中的Co 2p谱所示，与SnP-CoP@C/rGO相比，TCP@C/rGO的Co-P峰出现了0.8 eV的蓝移，表明异质界面处形成了Co-P-Sn键[35]。同样的，对应的P 2p谱中进一步验证了这一点(附录A中的图S10)。更为详尽的论述见附录A。

根据电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS ELAN DRC-e, PerkinElmer, Inc., USA)结果，TCP@C/rGO杂化物中Sn、Co和P的原子比为1:1:2，此三种元素在TCP@C/rGO杂化物中的质量占比合计79.7%。随后，我们通过酸刻蚀完全去除了SnP/CoP异质纳米晶，并对残余的碳骨架材料进行比表面积分析和形貌观察。如附录A中的图S11所示，碳骨架中留下了大量介孔，孔径分布测试曲线在4.0 nm处出现强峰，印证了前述分析中TCP@C/rGO杂化物形成了嵌入式纳米结构，表明在充放电循环过程中纳米晶的粗化可以被有效抑制。基于以上讨论，附录A中的图S12给出了SnP直接磷化和CoP催化磷化SnO<sub>2</sub>的形成示意图。由于在原子尺度上的紧密接触，界面催化磷化使SnO<sub>2</sub>完全向SnP转化。如果在颗粒尺度上发生磷化，则生成物主要成分为金属Sn，仅在部分颗粒接触面上生成少量SnP，这一现象在实验中得到了证实(附录A中的图S13)。

将TCP@C/rGO重新在Ar惰性气氛中退火4 h和12 h，就可以得到晶粒尺寸约20 nm和50 nm大小的类似复合材料作为对比样，分别记为TCP-1@C/rGO和TCP-2@C/rGO

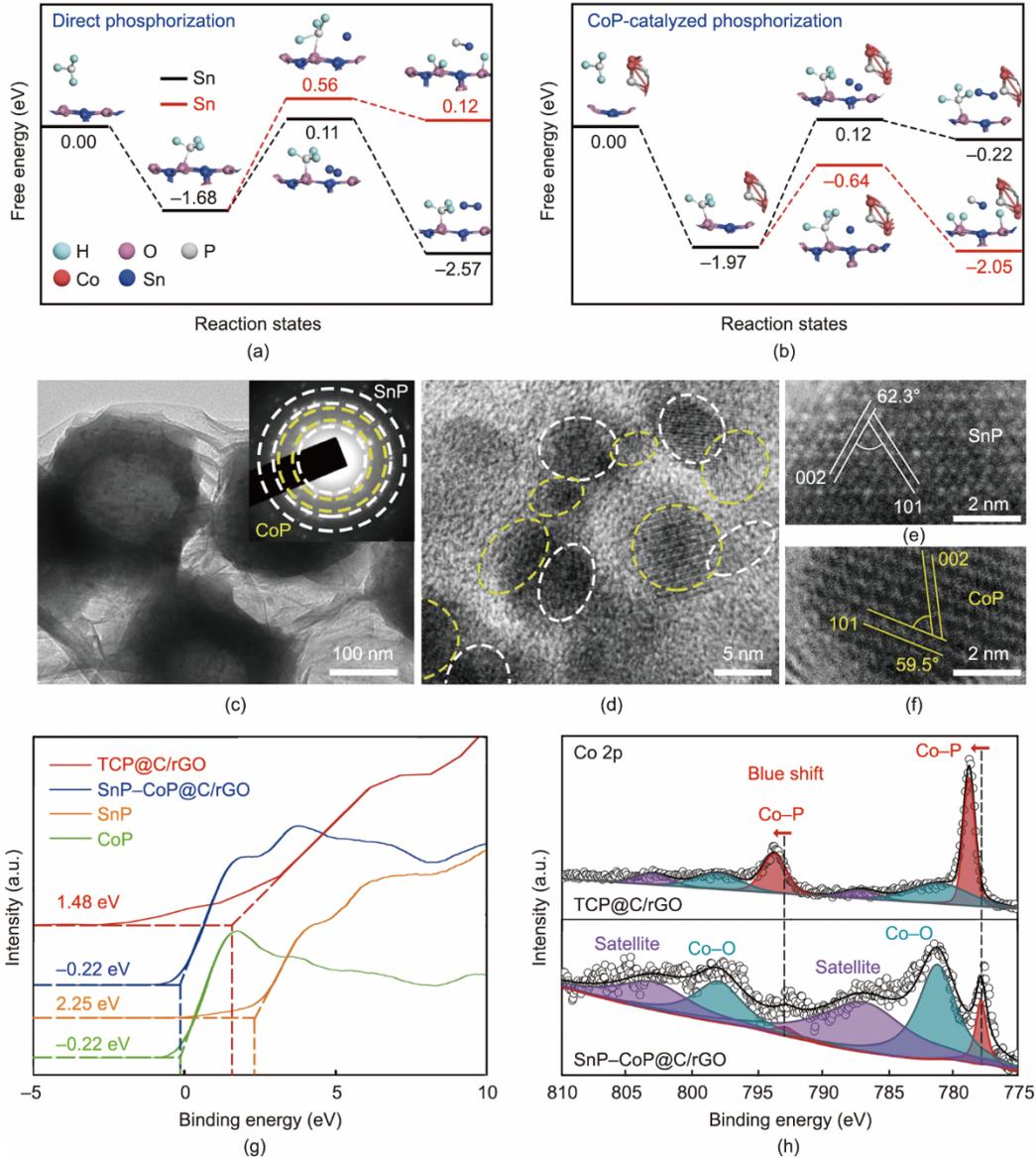


图2.  $\text{SnO}_2$ 直接磷化 (a) 和在CoP表面催化磷化 (b) 的反应自由能和反应状态; TCP@C/rGO复合材料的高分辨率 (c) 和高倍率 (d~f) TEM图像 (插图为SAED图); 样品的VB-XPS谱 (g)、XPS Co 2p谱 (h)。

(附录A中的图S14), 并对上述三个样品进行了充放电测试。TCP@C/rGO的首次库仑效率为74.1%。图3 (a) 给出了在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的平均可逆质量比容量。结果表明, 随着材料中异质纳米晶粒尺寸的增大, 其可逆比容量呈现降低趋势。目标样TCP@C/rGO在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的最高容量为 $907 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。更令我们感到惊讶的是它具有超快的充放电能力和超稳定的循环性能。即使在 $50 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下进行高功率测试 (充电仅需19 s), TCP@C/rGO的可逆比容量也能够达到 $260 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。如图3 (b) 所示, 在 $2.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的条件下进行1500次循环后, 容量始终保持在 $645 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ , 即使在 $10.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下进行500次循环后, 也能实现82%的容量保持率 (附录A中的图S15)。相比之

下, TCP-1@C/rGO仅在300次循环后容量就从 $522 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 下降至 $247 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。TCP-2@C/rGO在200次循环后仅有21.1%的容量保持率。倍率和循环性能表明, 材料粒径对其高功率性能和循环稳定性均有显著影响。我们量化了多个关键指标, 包括可逆比容量、高功率充放电用时、不同电流密度下的循环寿命等, 将本工作中的TCP@C/rGO与一些典型的Sn基负极材料进行了比较[36–41], 如图3 (c) 所示。TCP@C/rGO表现出明显增强的LIBs性能。

图3 (d) 给出TCP@C/rGO在 $3.0 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下循环100个周期的CV曲线。曲线重叠良好, 氧化还原峰逐渐轻微地向低电位移动, 表明电化学极化逐渐降低, 充放电可逆性较高。相反, TCP-1@C/rGO的氧化还原峰没有发

生偏移，而是强度不断降低（附录 A 中的图 S16），表明当 SnP/CoP 纳米颗粒增加到 20 nm 时，可逆性相对较差。附录 A 中的图 S17 和表 S1 还提供了上述两个样品在第 3 次、第 50 次和第 100 次循环时的电化学阻抗谱（EISs）。在 100 次循环后，TCP@C/rGO 的电荷转移电阻 ( $R_{ct}$ ) 从 21.7  $\Omega$  降至 5.2  $\Omega$ ，而 TCP-1@C/rGO 从 95.7  $\Omega$  增加到 205.6  $\Omega$ 。此外，TCP@C/rGO 的  $\text{Li}^+$  扩散系数 ( $D_{\text{Li}^+}$ ) 高达  $5.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ，在 100 次循环前后几乎保持不变，如图 3 (e) 所示。插图给出了循环后的 TEM 图像，SnP/CoP 晶粒在碳骨架中仍然保持约 4 nm 的尺寸并均匀分布。TCP-1@C/rGO 的  $D_{\text{Li}^+}$  值在第 3 次循环时仅为  $1.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ，并在第 100 次循环时衰减为  $10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ （附录 A 中的图 S18）。这些结果表明晶粒尺寸对电化学性能影响显著，因而我们通过赝电容拟合研究两个样品在第 3 次和第 100 次循环中的储锂行为。如附录 A 中的图 S19 所示，TCP@C/rGO 第 3 次和第 100 次循环时赝电容均占主导地位，占比分别为 76.8% 和 69.7%。不同的是，TCP-1@C/rGO 在 100 次循环后赝电容贡献有 40% 的显著降低。该分析表明，超小 SnP/CoP 纳米晶粒具有更高且更稳定的赝电容容量贡献，因而即使在超快的充放电速率下也具有高的比容量。

图 4 (a) 提供了 TCP@C/rGO 在  $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  下最初三次充放电的 CV 曲线。在第一次锂化过程中，1.5 V 的峰对应于 CoP 和 SnP 转化为相应金属 Co 和 Sn 以及固体电解质界面 (SEI) 膜的形成。0.01 V 处的峰属于 Sn 的合金化生成  $\text{Li}_x\text{Sn}$  的反应。后续的充放电曲线高度重合。总的来说，CoP 的氧化还原反应发生在红色区域内，其中，1.8 V 和 2.5 V 的峰对应于  $\text{CoP} + x\text{Li} \rightleftharpoons \text{Co} + \text{Li}_x\text{P}$  的可逆转化反

应。黄色区域发生的是 SnP 的可逆转化和合金化反应。由于 CoP 转化为金属 Co 在高电位发生，能够自加速后续低电位反应的电子转移，如插图所示。不同的是，TCP-1@C/rGO 的 CV 曲线在高电位没有 CoP 可逆反应的氧化还原峰，而是在与 SnP 近似的低电位才发生反应 [图 4 (b)]。这些现象表明，晶粒尺寸和材料脱嵌锂反应存在明显的关联性。为了进一步阐明反应机理，我们在附录 A 中的图 S20 中给出了 TCP@C/rGO 的充放电曲线和对应的 *ex*-XPS 结果。电化学反应可以概述如下： $\text{CoP} + x\text{Li}^+ + xe^- \rightleftharpoons \text{Co} + \text{Li}_x\text{P}$ ； $\text{SnP} + y\text{Li}^+ + ye^- \rightleftharpoons \text{Sn} + \text{Li}_y\text{P}$ ； $\text{Sn} + z\text{Li}^+ + ze^- \rightleftharpoons \text{Li}_z\text{Sn}$ 。具体来说，在第一次放电过程中，伴随着  $\text{Co}^0$  和  $\text{Sn}^0$  特征峰的出现，Co-P 和 Sn-P 峰在 1.0 V 完全消失。进一步放电到 0.01 V 后， $\text{Sn}^0$  的峰值向更高的结合能移动，对应着 Sn-Li 合金特征峰。在接下来的充电过程中，Sn-Li 的峰消失， $\text{Sn}^0$  的峰在 0.8 V 出现，然后在 1.7 V 下完全转变为 Sn-P 键。当充电到 3.0 V 时，Co-P 峰重新出现，而  $\text{Co}^0$  峰消失。在第二次放电过程中，化学键的变化与第一次几乎相同，表明电化学可逆性很高。CoP 和 SnP 之间的协同效应可以通过计算 GITT 的反应电阻进行进一步验证（附录 A 中的图 S21）[42–43]。TCP@C/rGO 在约 2.0 V 和约 0.6 V 时表现出两次明显的反应电阻降低，分别对应于金属 Co 和 Sn 的生成。相比之下，TCP-1@C/rGO 在 0.6 V 时仅出现一次反应电阻降低，与上文分析一致。附录 A 中的图 S22 和表 S2 给出了 TCP@C/rGO 电极从 3.0 V 放电到 1.0 V 的 EIS 曲线，阻值从 21.7  $\Omega$  显著降低到 8.3  $\Omega$ ，也表明生成的金属 Co 使电荷转移大大增强。

随后，我们引入有限元模拟来深入分析碳骨架包覆的

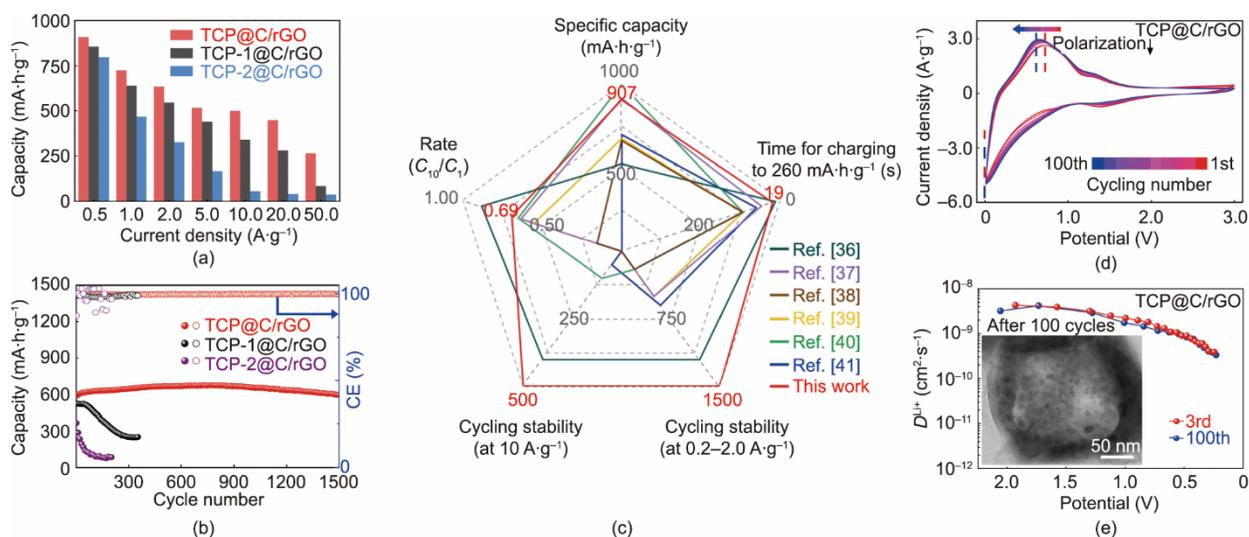


图 3. (a) 不同晶粒尺寸的 TCP@C/rGO 复合材料在  $0.5\text{--}50 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下的平均可逆比容量和 (b) 在  $2.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  下的循环稳定性；(c) TCP@C/rGO 与 Sn 基负极材料文献的性能综合比较；(d) TCP@C/rGO 在  $3.0 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  扫速下循环 100 个周期的 CV 曲线；(e) TCP@C/rGO 循环 3 次和 100 次时的 GITT 曲线（插图为循环 100 次后的 TEM 图像）。CE: 库仑效率； $C_{10}$ :  $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  时的容量； $C_1$ :  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  时的容量。

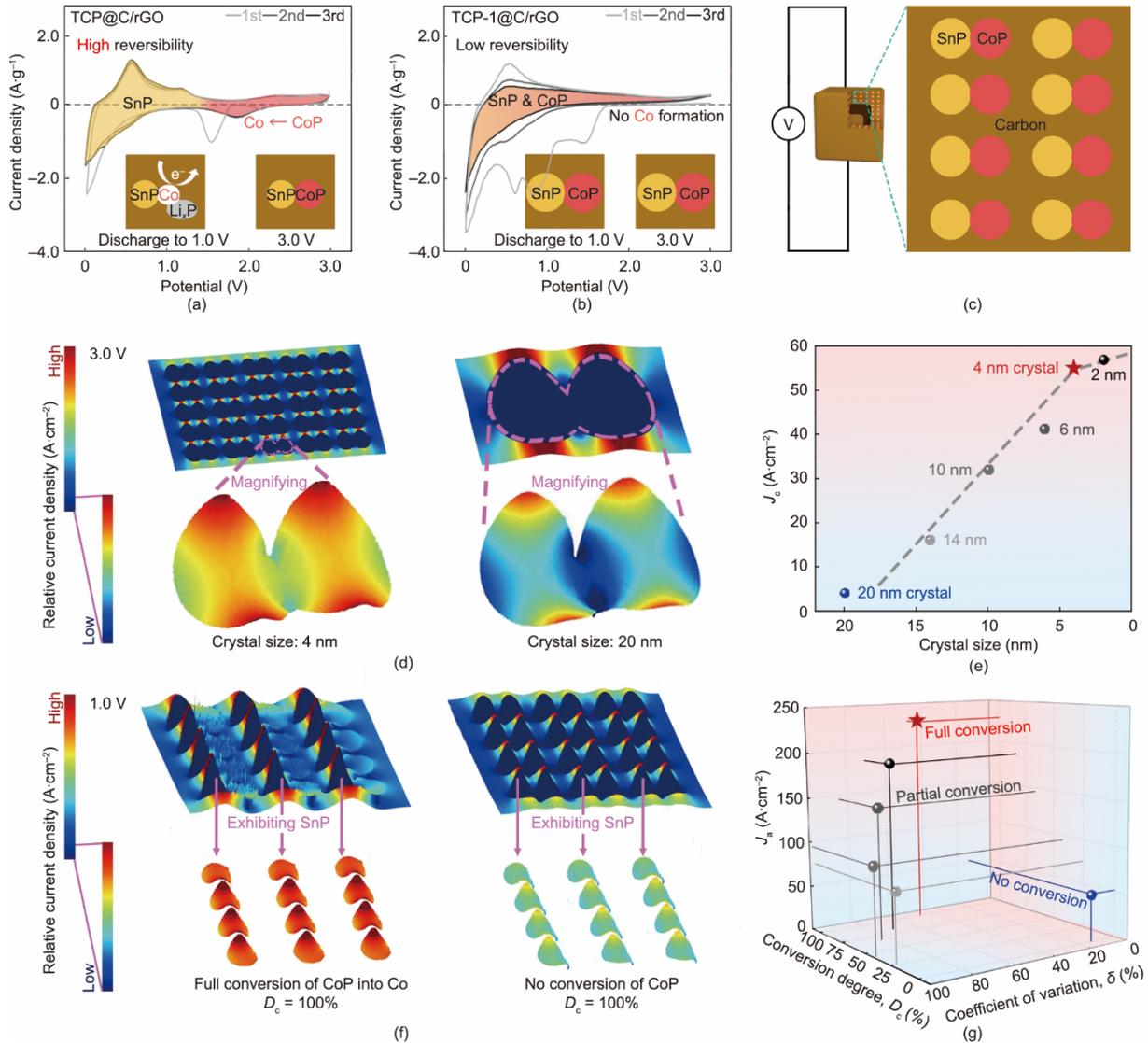


图4. 在  $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  扫速下 TCP@C/rGO (a) 和 TCP-1@C/rGO (b) 的前三次 CV 曲线; (c) 用于有限元模拟的 TCP@C 立方体接入电路的模型及其二维截面示意图; 不同晶粒尺寸模型的相对电流密度分布图 (d) 和晶粒中心处的平均电流密度 (e); (f) 不同程度 CoP 转化为 Co 的模型的相对电流密度分布图; (g) SnP 晶粒中的平均电流密度和变系数 ( $\delta$ )。

不同尺寸异质纳米晶的电流密度分布情况。首先，我们搭建了一个如图 4 (c) 所示的电路，并构建了碳包覆 SnP/CoP 异质纳米晶的二维截面模型。当碳骨架中 SnP/CoP 异质晶的尺寸为 4 nm 和 20 nm 时，其相对电流密度分布如图 4 (d) 所示。导电碳骨架的电流密度约为 SnP/CoP 晶粒内的 1000 倍，因此在大范围标尺图中，SnP/CoP 呈深蓝色。将标尺局部放大后，SnP 和 CoP 内的电流分布几乎相同，这主要是因为它们的本征电阻位于同一数量级。显然，尺寸为 4 nm 的晶粒内电流密度远高于 20 nm 晶粒。我们还模拟了其他尺寸晶粒的电流密度分布（附录 A 中的图 S23）并统计晶粒正中心的平均电流密度值 ( $J_c$ )，结果如图 4 (e) 所示。可以发现，当晶体尺寸在 4–20 nm 范围内时，晶粒尺寸与电流密度呈一次函数关系。然而，当尺

寸小至 2 nm 时，电流密度变化并不显著，这说明减小晶粒尺寸对导电性的提升是有限的，且 TCP@C/rGO 将晶粒尺寸控制在 4 nm 是合理的。我们进一步研究了嵌锂到 1.0 V 时 CoP 转化为 Co 的程度 ( $D_c$ ) 对模型内电流密度分布的影响（附录 A 中的图 S24）。图 4 (f) 给出了初始态 (CoP 未转化为 Co,  $D_c = 0$ ) 和终态 (全部 CoP 都已转化为 Co,  $D_c = 100\%$ ) 时 SnP 晶粒内的电流密度分布。结果表明，CoP 的完全转化可以显著增加电流密度。我们引入变系数 ( $\delta$ ) 来评估电流密度分布的均匀性， $\delta$  是数据标准差与平均数相除得到的数值，可以衡量有限元模拟体系中电流密度在二维平面上分布的均匀程度。 $\delta$  越小，表明整个体系中的电流密度分布越均匀，越有利于电化学反应在电极片的所有位置上都能均匀同步地进行。模拟所得

SnP 晶体中的平均电流密度 ( $J_a$ )、 $\delta$  以及  $D_c$  的关系如图 4 (g) 所示。当  $D_c$  从 0 增加到 100% 时,  $J_a$  的值从  $52 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  增加到  $229 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。在 CoP 逐渐转化为 Co 的过程中 ( $D_c = 25\% \sim 87\%$ ), Co 附近的 SnP 晶粒的  $J_a$  值始终高达  $200 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 而处于 CoP 附近的 SnP 晶粒的电流密度几乎没有变化, 因此相应的  $\delta$  值较高。当  $D_c = 100\%$  时,  $\delta$  值降至 47.6%, 表明 CoP 完全转化为 Co 最有利于改善 SnP 中的电流分布。拟合结果与上述实验结论和分析是一致的。

## 4. 结论

总之, 本工作使用低温 CoP 催化磷化策略来合成 SnP/CoP 异质纳米晶嵌入 rGO 包覆碳骨架复合材料并将其应用于高功率锂离子电池负极。其具有极佳的循环稳定性 ( $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  下循环 1500 次容量为  $645 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 和超高的倍率性能 ( $50 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  下容量为  $260 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ )。DFT 计算揭示了当氧化锡在 CoP 表面磷化时, SnP 的相对生成能显著降低。*ex-XPS* 分析和 CV 曲线阐明了 SnP/CoP 异质纳米晶的脱嵌锂机理, 发现其电化学可逆性与晶粒尺寸 ( $< 4 \text{ nm}$ ) 密切相关, 且 CoP 在相对高电位下先转化形成的金属 Co 可进一步加速 SnP 后续的嵌锂动力学, 从而赋予其超快充电性能。通过有限元分析, 进一步研究了 SnP 的相对电流密度分布, 结果表明, 随着 CoP 向金属 Co 转化的  $D_c$  的增大, SnP 的电流密度显著增加。这一发现为促进高功率型锂离子电池用 Sn 基负极材料的发展提供了深刻见解。

## 致谢

本工作得到了国家自然科学基金 (21975074, 21838003, 91834301)、上海社会发展项目 (17DZ1200900)、上海市科技创新项目 (18JC1410500) 以及中央高校基本科研业务费专项经费 (222201718002) 的支持。

## Compliance with ethics guidelines

Chen Hu, Yanjie Hu, Aiping Chen, Xuezhi Duan, Hao Jiang, and Chunzhong Li declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online

at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.11.026>.

## References

- [1] Liu Y, Zhu Y, Cui Y. Challenges and opportunities towards fast-charging battery materials. *Nat Energy* 2019;4(7):540–50.
- [2] Zhao W. A forum on batteries: from lithium-ion to the next generation. *Natl Sci Rev* 2020;7(7):1263–8.
- [3] Babu B, Simon P, Balducci A. Fast charging materials for high power applications. *Adv Energy Mater* 2020;10(29):2001128.
- [4] Choi S, Kwon TW, Coskun A, Choi JW. Highly elastic binders integrating polyrotaxanes for silicon microparticle anodes in lithium ion batteries. *Science* 2017;357(6348):279–83.
- [5] Liu T, Chu Q, Yan C, Zhang S, Lin Z, Lu J. Interweaving 3D network binder for high-areal-capacity Si anode through combined hard and soft polymers. *Adv Energy Mater* 2019;9(3):1802645.
- [6] Jin H, Wang H, Qi Z, Bin DS, Zhang T, Wan Y, et al. A black phosphorus-graphite composite anode for Li-/Na-/K-ion batteries. *Angew Chem Int Ed Engl* 2020;59(6):2318–22.
- [7] Wu Y, Wang W, Ming J, Li M, Xie L, He X, et al. An exploration of new energy storage system: high energy density, high safety, and fast charging lithium ion battery. *Adv Funct Mater* 2019;29(1):1805978.
- [8] Genser O, Hafner J. Structure and bonding in crystalline and molten Li–Sn alloys: a first-principles density-functional study. *Phys Rev B* 2001;63(14):144204.
- [9] Wen CJ, Huggins RA. Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium–tin system. *J Solid State Chem* 1980;35(3):376–84.
- [10] Shi J, Wang Z, Fu YQ. Density functional theory study of diffusion of lithium in Li–Sn alloys. *J Mater Sci* 2016;51(6):3271–6.
- [11] Fedorov AS, Kuzubov AA, Eliseeva NS, Popov ZI, Visotin MA, Galkin NG. Theoretical study of the lithium diffusion in the crystalline and amorphous silicon as well as on its surface. *Solid State Phenom* 2014;213:29–34.
- [12] Levi MD, Aurbach D. Diffusion coefficients of lithium ions during intercalation into graphite derived from the simultaneous measurements and modeling of electrochemical impedance and potentiostatic intermittent titration characteristics of thin graphite electrodes. *J Phys Chem B* 1997;101(23):4641–7.
- [13] Chou CY, Kim H, Hwang GS. A comparative first-principles study of the structure, energetics, and properties of Li–M (M = Si, Ge, alloysSn). *J Phys Chem C* 2011;115(40):20018–26.
- [14] Kim Y, Hwang H, Yoon CS, Kim MG, Cho J. Reversible lithium intercalation in teardrop-shaped ultrafine SnP<sub>0.94</sub> particles: an anode material for lithium-ion batteries. *Adv Mater* 2007;19(1):92–6.
- [15] Nazri G. Preparation, structure and ionic conductivity of lithium phosphide. *Solid State Ion* 1989;34(1–2):97–102.
- [16] Park MG, Lee DH, Jung H, Choi JH, Park CM. Sn-based nanocomposite for Li-ion battery anode with high energy density, rate capability, and reversibility. *ACS Nano* 2018;12(3):2955–67.
- [17] Liang SZ, Cheng YJ, Zhu J, Xia YG, Müller-Buschbaum P. A chronicle review of nonsilicon (Sn, Sb, Ge)-based lithium/sodium-ion battery alloying anodes. *Small Methods* 2020;4(8):2000218.
- [18] Hu R, Chen D, Waller G, Ouyang Y, Chen Yu, Zhao B, et al. Dramatically enhanced reversibility of Li<sub>2</sub>O in SnO<sub>2</sub>-based electrodes: the effect of nanostructure on high initial reversible capacity. *Energy Environ Sci* 2016;9(2):595–603.
- [19] Xia Y, Han S, Zhu Y, Liang Y, Gu M. Stable cycling of mesoporous Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>@C nanosphere anode with high initial coulombic efficiency for Li-ion batteries. *Energy Storage Mater* 2019;18:125–32.
- [20] Wang J, Huang W, Kim YS, Jeong YK, Kim SC, Heo J, et al. Scalable synthesis of nanoporous silicon microparticles for highly cyclable lithium-ion batteries. *Nano Res* 2020;13(6):1558–63.
- [21] Ying H, Han WQ. Metallic Sn-based anode materials: application in high-performance lithium-ion and sodium-ion batteries. *Adv Sci* 2017;4(11):1700298.
- [22] Gullman J. The crystal structure of SnP. *J Solid State Chem* 1990;87(1):202–7.
- [23] Ritscher A, Schmetterer C, Ipser H. Pressure dependence of the tin–phosphorus phase diagram. *Monatsh Chem* 2012;143(12):1593–602.
- [24] Katz G, Kohn JA, Broder JD. Crystallographic data for tin monophosphide. *Acta Crystallogr* 1957;10(9):607.
- [25] Aso K, Kitaura H, Hayashi A, Tatsumisago M. SnP<sub>0.94</sub> active material

- synthesized in high-boiling solvents for all-solid-state lithium batteries. *J Ceram Soc Jpn* 2010;118(1379):620–62.
- [26] Liu J, Kopold P, Wu C, van Aken PA, Maier J, Yu Y. Uniform yolk-shell  $\text{Sn}_4\text{P}_3@\text{C}$  nanospheres as high-capacity and cycle-stable anode materials for sodium-ion batteries. *Energy Environ Sci* 2015;8(12):3531–8.
- [27] Wang W, Zhang J, Yu DYW, Li Q. Improving the cycling stability of  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  anode for sodium-ion battery. *J Power Sources* 2017;364:420–45.
- [28] Xu Y, Peng B, Mulder FM. A high-rate and ultrastable sodium ion anode based on a novel  $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-P}@$ Graphene nanocomposite. *Adv Energy Mater* 2018;8 (3): 1701847.
- [29] Choi J, Kim WS, Kim KH, Hong SH.  $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-C}$  nanospheres as high capacitive and ultra-stable anodes for sodium ion and lithium ion batteries. *J Mater Chem A* 2018;6(36):17437–43.
- [30] Ding Y, Li ZF, Timofeeva EV, Segre CU. *In situ* EXAFS-derived mechanism of highly reversible tin phosphide/graphite composite anode for Li-ion batteries. *Adv Energy Mater* 2018;8(9):1702134.
- [31] Fan X, Gao T, Luo C, Wang F, Hu J, Wang C. Superior reversible tin phosphidecarbon spheres for sodium ion battery anode. *Nano Energy* 2017;38: 350–7.
- [32] Wang A, Qin M, Guan J, Wang L, Guo H, Li X, et al. The synthesis of metal phosphides: reduction of oxide precursors in a hydrogen plasma. *Angew Chem Int Ed Engl* 2008;47(32):6052–4.
- [33] Yang Y, Zhao X, Wang H, Li M, Hao C, Ji M, et al. Phosphorized  $\text{SnO}_2/\text{graphene}$  heterostructures for highly reversible lithium-ion storage with enhanced pseudocapacitance. *J Mater Chem A* 2018;6(8):3479–87.
- [34] Lou XW, Wang Y, Yuan C, Lee JY, Archer LA. Template-free synthesis of  $\text{SnO}_2$  hollow nanostructures with high lithium storage capacity. *Adv Mater* 2006; 18(17):2325–9.
- [35] Li H, Zhu Y, Zhao K, Fu Q, Wang K, Wang Y, et al. Surface modification of coordination polymers to enable the construction of CoP/N, P-codoped carbon nanowires towards high-performance lithium storage. *J Colloid Interface Sci* 2020;565:503–12.
- [36] Jiang Y, Li Y, Zhou P, Lan Z, Lu Y, Wu C, et al. Ultrafast, highly reversible, and cycle-stable lithium storage boosted by pseudocapacitance in Sn-based alloying anodes. *Adv Mater* 2017;29(48):1606499.
- [37] Mo R, Tan X, Li F, Tao R, Xu J, Kong D, et al. Tin–graphene tubes as anodes for lithium-ion batteries with high volumetric and gravimetric energy densities. *Nat Commun* 2020;11(1):1374.
- [38] Zhou X, Dai Z, Liu S, Bao J, Guo YG. Ultra-uniform  $\text{SnO}_2/\text{carbon}$  nano hybrids toward advanced lithium-ion battery anodes. *Adv Mater* 2014;26(23): 3943–9.
- [39] Wu C, Maier J, Yu Y. Sn-based nanoparticles encapsulated in a porous 3D graphene network: advanced anodes for high-rate and long life Li-ion batteries. *Adv Funct Mater* 2015;25(23):3488–96.
- [40] Ferrara G, Arbizzani C, Damen L, Guidotti M, Lazzari M, Vergottini FG, et al. High-performing Sn – Co nanowire electrodes as anodes for lithium-ion batteries. *J Power Sources* 2012;211:103–7.
- [41] Ke FS, Huang L, Jamison L, Xue LJ, Wei GZ, Li JT, et al. Nanoscale tin-based intermetallic electrodes encapsulated in microporous copper substrate as the negative electrode with a high rate capacity and a long cycle ability for lithium-ion batteries. *Nano Energy* 2013;2(5):595–603.
- [42] Yang Y, Qu X, Zhang X, Liu Y, Hu J, Chen J, et al. Higher than 90% initial coulombic efficiency with staghorn-coral-like 3D porous  $\text{LiFeO}_{2-x}$  as anode materials for Li-ion batteries. *Adv Mater* 2020;32(22):1908285.
- [43] Xu Y, Zhu Y, Liu Y, Wang C. Electrochemical performance of porous carbon/tin composite anodes for sodium-ion and lithium-ion batteries. *Adv Energy Mater* 2013;3(1):128–33.